

(11)Publication number : 2003-277421
(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl. C08F 2/46
C08F 20/00

(21)Application number : 2003-011684 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD
(22)Date of filing : 20.01.2003 (72)Inventor : SHIOJI NAOTAKE

(30)Priority

Priority number : 2002010733 Priority date : 18.01.2002 Priority country : JP

(54) METHOD OF PRODUCTION FOR (METH)ACRYLIC ACID-BASED WATER SOLUBLE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of production for a (meth)acrylic acid-based water soluble polymer with high viscosity and suppressed amount of insoluble parts, effectively suppressing abnormal uncontrollable reactions such as bumping or the like.

SOLUTION: The method of production for the water soluble (meth)acrylic acid-based polymer including a photopolymerization step of a reaction liquid comprising monomer components containing the (meth)acrylic acid-based monomer, a polymerization solvent and a photopolymerization initiator, the photopolymerization step reduces the intensity of light when the monomer content reaches 3-90 mole% after initiating the polymerization with radiation of near ultraviolet ray, setting the amount of the (meth)acrylic acid-based monomer used in the photopolymerization as 100 mole%.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](Meta) It is a manufacturing method of an acrylic acid series water solubility polymer including a photopolymerization process of reaction mixture containing a monomer component, a polymerization solvent, and a photopolymerization initiator containing an acrylic acid series monomer component (meta). If quantity of an acrylic acid series (meta) monomer component used for photopolymerization is made into 100-mol %, this photopolymerization process, after irradiating with a near ultraviolet ray and making a polymerization start -- the inside of a polymerization system -- an acrylic acid series (meta-) monomer component -- 3-90-mol % -- a manufacturing method of an acrylic acid series water solubility polymer (meta-) reducing light

intensity when it exists.

[Claim 2](Meta) It is a manufacturing method of an acrylic acid series water solubility polymer including a photopolymerization process of reaction mixture containing a monomer component, a polymerization solvent, and a photopolymerization initiator containing an acrylic acid series monomer component (meta), A manufacturing method of an acrylic acid series water solubility polymer (meta) glaring and making this photopolymerization process polymerize so that intensity whose light intensity of a near ultraviolet ray is weaker than the time of a start of a polymerization, and intensity stronger than this weak ***** may be repeated after irradiating with a near ultraviolet ray and making a polymerization start.

[Claim 3] Said photopolymerization process develops said reaction mixture on a belt which is working continuously, A manufacturing method of the acrylic acid series water solubility polymer according to claim 2 (meta) providing the strong protection-from-light version and/or the weak protection-from-light version in at least one between this reaction mixture upper surface and a near ultraviolet ray generating part, irradiating with a near ultraviolet ray of constant intensity continuously, and polymerizing it from the upper part.

[Claim 4] A manufacturing method of the acrylic acid series water solubility polymer according to claim 1, 2, or 3 (meta) for which said reaction mixture is characterized by concentration of an acrylic acid series (meta) monomer component being 50 to 95 mass %.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of an acrylic acid series (meta) water solubility polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art](Meta) It is known that an acrylic polymer will demonstrate the operation as a flocculating agent or a thickener.

It is used for the excavated soil processing agent, the additive agent for cataplasms, a dredged soil processing agent, etc.

For example, the excavated soil processing agent containing such (meta) an acrylic polymer is used in order to solidify and reuse the hydrous soil by which it is generated by excavating work etc., and the additive agent for cataplasms is used in order to give adhesiveness to the substrate for cataplasms. Thus, since it can use for a useful use, the acrylic (meta) polymer is variously examined in order to raise the performance.

[0003] By the way, the method of manufacturing an acrylic (meta) polymer by photopolymerization is also examined. The radical polymerization or the method of carrying out copolymerization is indicated by JP,S52-47084,A about such art in independent or the state where it mixed with the inactive substance which cannot be polymerized, using UV-light in unsaturation water soluble monomers or monomer mixed liquor. The radical polymerization which

adjusts a polymerization process by the increase in intensity of exposure ultraviolet rays with lapsed time, or the method of carrying out radical copolymerization is indicated by JP,S55-50002,A. The solution of an acrylic monomer or monomers deposits continuously as a thin layer on a base material, and the manufacturing method of water-soluble acrylic polymer of the amount of Polymer Division which irradiates with the activity radiant ray which has a specific average output in this liquefied thin layer is indicated by JP,S52-126494,A.

[0004]However, in such art, since the luminous intensity with which it irradiates after photopolymerization begins is made to increase, there was room of a device which improves safety and enables it to manufacture what can fully demonstrate a useful operation in a various application by adjusting light intensity appropriately.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is made in view of the above-mentioned actual condition, its viscosity is high and an object of this invention is to provide the method of inhibiting anomalous reactions out of control, such as bumping, efficiently, and moreover manufacturing the acrylic acid series (meta) water solubility polymer in which insoluble content was controlled.

[0006]

[Means for Solving the Problem]A result in which this invention persons examined many things about a manufacturing method of an acrylic acid series (meta) water solubility polymer, If quantity of an acrylic acid series (meta) monomer component used for photopolymerization is made into 100-mol % paying attention to the ability to manufacture an acrylic acid series water solubility polymer efficiently (meta) if photopolymerization is carried out, When an acrylic acid series (meta) monomer component within a polymerization system exists within the limits of specific concentration after a photopolymerization start, reduce light intensity of a near ultraviolet ray, or, Light intensity strong/weak (light intensity includes a state of 0) by glaring so that it may change repeatedly. (Meta) Viscosity of an acrylic acid series water solubility polymer could be made high, and insoluble content could be controlled, and anomalous reactions, such as bumping, could also be inhibited, and it found out that an acrylic acid series water solubility polymer could be manufactured efficiently (meta).

[0007]Namely, a monomer component in which this invention contains an acrylic acid series (meta) monomer component, Are a photopolymerization process of reaction mixture containing a polymerization solvent and a photopolymerization initiator a manufacturing method of an acrylic acid series water solubility polymer included (meta), and the above-mentioned photopolymerization process, If quantity of an acrylic acid series (meta) monomer component used for photopolymerization is made into 100-mol %, after irradiating with a near ultraviolet ray and making a polymerization start -- the inside of a polymerization system -- an acrylic acid series (meta-) monomer component -- 3-90-mol % -- when it exists, it is a manufacturing method of an acrylic acid series water solubility polymer to which light intensity is reduced (meta-). This invention is explained in full detail below.

[0008]A manufacturing method of an acrylic acid series (meta) water solubility polymer of this invention includes a photopolymerization process, and although, If quantity of an acrylic acid series (meta) monomer component used for (1) photopolymerization is made into 100-mol %, this photopolymerization process, after irradiating with a near ultraviolet ray and making a polymerization start -- the inside of a polymerization system -- an acrylic acid series (meta-) monomer component -- 3-90-mol % -- a gestalt in which light intensity is reduced when it exists. Or it will be carried out in a gestalt with which it irradiates so that intensity whose light intensity of a near ultraviolet ray is weaker than the time of a start of a polymerization, and intensity stronger than this weak ***** may be repeated after irradiating with (2) near ultraviolet rays and making a polymerization start. At this time, light intensity may be changed continuously or may be changed gradually.

[0009]As a wavelength area of the above-mentioned near ultraviolet ray, it is preferred that it is not less than 300 nm, and it is preferred that it is 500 nm or less. By irradiating reaction mixture with ultraviolet rays which have the wavelength of this range, photopolymerization will begin and a polymerization reaction will advance at a suitable speed.

[0010]After irradiating with a near ultraviolet ray and making a polymerization start in a gestalt of the above (1), as mentioned above, as acrylic acid series (meta) monomer component's within polymerization system when reducing light intensity's existence concentration, are 3 - 90-mol %, but. Even if it is less than [3 mol %] and exceeds 90-mol %, it becomes difficult to control going too far and a reckless run of a polymerization. Preferably, it is more than 5 mol %, and is less than 85 mol %. It is more than 10 mol % more preferably, and is less than 80 mol %. It is more than 30 mol % more preferably. Thus, it can be made to polymerize preferably by reducing light intensity in the state where a telophase of not but a polymerization state of a polymerization can be maintained, and an acrylic acid series monomer component fully (meta) remains, and lessening not hitting an excessive light and excessive light.

[0011]In a gestalt of the above (1), it is preferred that it is more than 0.1 W/m^2 and is below 100 W/m^2 as light intensity of a near ultraviolet ray for making a polymerization start. A polymerization is not started good as it is less than 0.1 W/m^2 , but there is a possibility that it cannot manufacture efficiently. When 100 W/m^2 is exceeded, a polymerization reaction advances rapidly and there is a possibility that anomalous reactions, such as bumping, may occur. It is more than 1 W/m^2 more preferably, and is more than 3 W/m^2 still more preferably. It is below 50 W/m^2 more preferably, and is below 30 W/m^2 still more preferably. As intensity of a near ultraviolet ray at the time of reducing light intensity after a polymerization start, it is preferred that below 10 W/m^2 carries out. When 10 W/m^2 is exceeded, there is a possibility that a reaction may be uncontrollable. It is below 7 W/m^2 more preferably and is below 5 W/m^2 still more preferably.

[0012]In a gestalt of the above (1), as time until it reduces light intensity after a polymerization start from an exposure start of a near ultraviolet ray, 1 seconds or more are preferred, and 5 or less minutes is preferred. It is 10 seconds or more more preferably, and is 30 seconds or more still more preferably, and is 3 or less minutes more preferably, and is 2 or less minutes still more preferably.

[0013]Light intensity is eventually made into 0 W/m^2 , and it may be made to stop an optical exposure in a gestalt of the above (1) in a gestalt in which light intensity is gradually reduced after a polymerization start. In this case, as time since it begins to reduce light intensity, until light intensity becomes 0 W/m^2 , 10 seconds or more are preferred, and 60 or less minutes is preferred. It is 20 seconds or more more preferably, and is 30 seconds or more still more preferably, and is 45 or less minutes more preferably, and is 30 or less minutes still more preferably.

[0014]In a gestalt of the above (2), it is preferred that it is more than 0.1 W/m^2 , and is below 100 W/m^2 as light intensity of a near ultraviolet ray at the time of making light intensity into strength. A polymerization does not advance well that it is less than 0.1 W/m^2 , but there is a possibility that it cannot manufacture efficiently. When 100 W/m^2 is exceeded, there is a possibility that anomalous reactions, such as bumping, may occur. It is more than 1 W/m^2 more preferably, and is more than 3 W/m^2 still more preferably. It is below 50 W/m^2 more preferably, and is below 30 W/m^2 still more preferably. As intensity of a near ultraviolet ray at the time of making light intensity into weakness, it is preferred that it is below 10 W/m^2 . When 10 W/m^2 is exceeded, there is a possibility that a reaction may be uncontrollable. It is below 7 W/m^2 more preferably and is below 5 W/m^2 still more preferably.

[0015]Although suitably set up with concentration, light intensity, etc. at the time of a polymerization as the number of times when making into 1 time the number of times which carries out strong / weak (light intensity includes state of 0) repetition change of the light intensity, i.e., the number of times to which light intensity serves as weakness from strength, in a gestalt of the above (2), 1 time or more is preferred and is 3 times or more still more preferably twice or more more preferably. As time for the above-mentioned light intensity to be strength

and time to be weakness (light intensity includes a state of 0), 1 seconds or more are preferred respectively, and 3 or less minutes is preferred. It is 10 seconds or more more preferably, and is 1 or less minute.

[0016]As a method of carrying out strong / weak (light intensity includes state of 0) repetition change of the light intensity in a gestalt of the above (2), (2-1) By inserting or removing the protection-from-light version between a near ultraviolet ray generating part and reaction mixture. How to carry out strong / weak (light intensity includes state of 0) repetition change of the light intensity of a near ultraviolet ray irradiated by reaction mixture, (2-2) Develop reaction mixture on a belt which is working continuously, and provide the strong protection-from-light version and/or the weak protection-from-light version in at least one between this reaction mixture upper surface and a near ultraviolet ray generating part, A method of carrying out strong / weak (light intensity includes state of 0) repetition change of the light intensity of a near ultraviolet ray irradiated by reaction mixture by irradiating with a near ultraviolet ray of constant intensity continuously, etc. are preferred, and a method of (2-2) is especially more preferred than the upper part.

[0017]As a device which irradiates reaction mixture with the above-mentioned near ultraviolet ray generating part, i.e., a near ultraviolet ray, a high-pressure mercury lamp, a low-pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a fluorescence chemical lamp, a fluorescence blue lamp, etc. are preferred.

[0018]Although what is necessary is just to install suitably with operation speed of a belt, light intensity with which reaction mixture is irradiated, etc. as a position which provides the strong protection-from-light version and/or the weak protection-from-light version in a method of the above (2-2), it is preferred to install two or more sheets at equal intervals between reaction mixture on a belt and a near ultraviolet ray generating part.

[0019]Drawing 1 is a gestalt which provides the protection-from-light version of a constant interval, and the protection-from-light version 3 is installed with a constant interval between the continuation substrate belt 1 and the ultraviolet ray lamp 2. In this case, reaction mixture will move the lower part of the protection-from-light version 3 by working the belt 1. If it irradiates with a near ultraviolet ray of constant intensity here with the ultraviolet ray lamp 2, when moving a portion in which the protection-from-light version 3 is not installed, a near ultraviolet ray of this constant intensity is irradiated by reaction mixture, and when moving a portion in which the protection-from-light version 3 is installed, light intensity of a near ultraviolet ray irradiated by reaction mixture will fall. Therefore, reaction mixture is moved with the belt 1, and it becomes possible to carry out strong / weak repetition change of the light intensity by passing by turns a portion in which the protection-from-light version 3 was formed, and a portion which is not provided, without moving the protection-from-light version. That is, with the protection-from-light version 3 of the above-mentioned constant interval, light is intermittently irradiated by constituent for a polymerization of the belt 1, and strong / weak repetition of an optical exposure are realized.

[0020]Drawing 2 is a gestalt which provides the strong protection-from-light version and the weak protection-from-light version continuously, and the strong protection-from-light version 4 and the weak protection-from-light version 5 continue between the continuation substrate belt 1 and the ultraviolet ray lamp 2, and it is installed in it at equal intervals. Also in this case, it becomes possible to carry out strong / weak repetition change of the light intensity. Although it is an interval of installation of the above-mentioned protection-from-light version 3, the strong protection-from-light version 4, and the weak protection-from-light version 5, what is necessary is to just be installed so that a time of ultraviolet rays being irradiated by substrate, and interception and light intensity can fall, and you may not be a constant interval in particular.

[0021]As shape of a belt of an actual production machine in a method of the above (2-2), a model of a ship is preferred. Drawing 3 is the gestalt using the model-of-a-ship belt 8 as the continuation substrate belt 1 in drawing 1, and drawing 4 is the gestalt using the model-of-a-ship belt 8 as the continuation substrate belt 1 in drawing 1. Drawing 5 (a) is a key map of the model-of-a-ship belt 8 in drawing 3 and drawing 4, and drawing 5 (b) shows a section key map in X-X' of drawing 5 (a).

[0022] Although it is the above-mentioned model of a ship as belt shape, since it is a gestalt which is easy to hold even if it develops on a belt reaction mixture in this invention which contains a monomer, a chain transfer agent, and a polymerization solvent as it is a model of a ship, in this invention, it is a desirable embodiment. Even if it is shape other than the above-mentioned model of a ship, if it is a gestalt which can hold the reaction mixture concerned on a belt, it can be adapted as a belt used at the time of photopolymerization in this invention. A weir may be established in an end of a belt to a direction of movement of a belt.

[0023] As length of a belt of an actual production machine in a method of the above (2-2), 1 m or more is preferred and 50 m or less is preferred. It is not less than 2 m more preferably, and is not less than 3 m still more preferably, and is 40 m or less more preferably, and is 30 m or less still more preferably. As an operation speed of the above-mentioned belt, 3 or more cm/min is preferred, and 2 or less m/min is preferred. It is 4 or more cm/min more preferably, and is 5 or more cm/min still more preferably, and is 1.5 or less m/min more preferably, and is 1 or less m/min still more preferably.

[0024] In a method of the above (2-2), the protection-from-light version which there are [version] comparatively many amounts of protection from light, and does not make this strong protection-from-light version, as for the strong protection-from-light version, completely penetrate light is also contained. The weak protection-from-light version has comparatively few amounts of protection from light. These protection-from-light version can use one sort or two sorts or more. Although based on the number of times which carries out strong / weak repetition change, operation speed of a belt, light intensity with which reaction mixture is irradiated, etc. as number of sheets of the protection-from-light version, one or more sheets are preferred, and 100 or less sheets are preferred. It is five or more sheets more preferably, and is ten or more sheets still more preferably, and is 70 or less sheets more preferably, and they are 50 or less sheets still more preferably.

[0025] In a method of the above (2-2), as width by the side of a direction of movement of a belt of the protection-from-light version, 1 cm or more is preferred, and 5 m or less is preferred. It is 2 cm or more more preferably, and is 2.5 cm or more still more preferably, and is 3 m or less more preferably, and is 2 m or less still more preferably. It is the desirable and same length as width of the protection-from-light version installed more preferably that it is the within the limits same as a gap of the protection-from-light version and the protection-from-light version which are installed as width of the protection-from-light version mentioned above.

[0026] A method by aqueous polymerization which is a water-soluble gestalt which contains water in a polymerization solvent as a polymerization method in the above-mentioned photopolymerization process is preferred. In aqueous polymerization, it is preferred to polymerize, where dissolved oxygen which is dissolving into solution is beforehand removed by carrying out bubbling of the nitrogen gas etc. Although a batch process or continuous system may be used as a polymerization operation method, a method by settlement polymerization is preferred.

[0027] A presentation of a monomer component which contains an acrylic acid series (meta) monomer component mentioned later as polymerization conditions in the above-mentioned photopolymerization process, Although what is necessary is just to set up suitably according to a kind, the amount, etc. of a photopolymerization initiator or chain transfer agent used, As concentration (monomer concentration) in reaction mixture of a monomer component containing an acrylic acid series (meta) monomer component at the time of a polymerization start, Although it is preferred that it is more than 20 mass %, and is below 99 mass %, it is more than 30 mass %, and still more preferably, it is more than 40 mass %, and is more than 50 mass % most preferably. It is advantageous in a field which makes a molecular weight high in order that the one where monomer concentration is higher may raise basic performance of a polymer, or improves productivity.

[0028] Although it is preferred as time to an end of a polymerization from an exposure start of a near ultraviolet ray in the above-mentioned photopolymerization process that it is 1 minutes or more and it is preferred that it is 90 or less minutes, more preferably, it is 60 or less minutes and is 30 or less minutes still more preferably.

[0029] Although it is preferred that it is not less than -5°C , and is 120°C or less as polymerization temperature in the above-mentioned photopolymerization process, as a temperature which starts a polymerization, it is preferred that it is 50°C or less. More preferably, it is 30°C or less and is 20°C or less still more preferably. Danger of the one where polymerization temperature is lower of anomalous reactions, such as bumping, disappears, and it is advantageous in respect of productivity.

[0030] In a manufacturing method of this invention, an acrylic acid series water solubility polymer which is a dry matter (meta) can be obtained by drying polymer obtained at a photopolymerization process at 50°C – 150°C . It is preferred to enlarge surface area of polymer by a method of cutting polymer, or to carry out reduced pressure drying as a method of drying polymer, so that it may be easy to dry. There is a possibility that polymer cannot fully be dried if drying temperature is lower than 50°C , when higher than 150°C , heat bridge construction of polymer takes place and there is a possibility that insoluble content may increase. In being higher than 180°C , a main chain of polymer and cutting of a point constructing a bridge take place, and there is a possibility that quality may deteriorate. What is necessary is just to set up suitably as drying time according to a moisture content, drying temperature, etc. which are contained in polymer.

[0031] The above-mentioned reaction mixture is explained below. This reaction mixture contains as indispensable a monomer component, a polymerization solvent, and a photopolymerization initiator containing an acrylic acid series (meta) monomer component. (Meta) A monomer component containing an acrylic acid series monomer component contains the other monomer component by an acrylic acid series (meta) monomer component and necessity. (Meta) An acrylic acid series monomer component is a monomer component containing only an acrylic acid series (meta) monomer, and an acid type monomer and other monomers are mentioned as monomer components other than an acrylic acid series (meta) monomer component.

[0032] Although the above-mentioned (meta) acrylic acid series monomers are acrylic acid (meta) and/or (meta) acrylate, (Meta) As acrylate, acrylic acid (meta) Univalent metal, divalent metal, A neutralized substance neutralized by ammonia, organic amine, etc., i.e. (meta), sodium acrylate, acrylic acid (meta) potassium, acrylic acid (meta) magnesium, calcium acrylate (meta), acrylic acid (meta) ammonium, etc. are preferred. These may be used independently and may use two or more sorts together. Also in these, sodium acrylate (meta) is preferred. It is sodium acrylate more preferably.

[0033] As for concentration in reaction mixture of the above-mentioned (meta) acrylic acid series monomer component, it is preferred that it is more than 50 mass %, and it is preferred that it is below 95 mass %. (Meta) As concentration in reaction mixture of an acrylic acid series monomer component turns into high concentration, anomalous reactions, such as bumping, occur and reaction control becomes more difficult. Concentration in reaction mixture of an acrylic acid series monomer component in which especially an effect of the invention in this application shows up (meta) is a mentioned range.

[0034] As the above-mentioned acid type monomer, unsaturation monocarboxylic acid system monomer; maleic acid, such as alpha-hydroxyacrylic acid and crotonic acid, Unsaturation-dicarboxylic-acid system monomers, such as fumaric acid, itaconic acid, and citraconic acid; Vinylsulfonic acid, Allylsulfonic acid, metallyl sulfonic acid, styrene sulfonic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, 3-allyloxy-2-hydroxypropanesulfonic acid, sulfoethyl (meta) acrylate, Sulfopropyl (meta) acrylate, 2-hydroxysulfopropyl (meta) acrylate, Unsaturation sulfonic acid system monomers, such as sulfoethyl maleimide; (meta) unsaturation phosphonate system monomers, such as acrylamide methanephosphonic acid and 2-(meta) acrylamide isobutane phosphonic acid, etc. are preferred. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0035] As the above and other monomers, the above-mentioned acid type monomer Univalent metal, divalent metal, A neutralized substance neutralized by ammonia, organic amine, etc.; (meta) Acrylamide, Amide system monomers, such as t-butyl(meta) acrylamide; (meta) Acrylic ester, Hydrophobic monomer; 3-methyl-2-butene-1-oars, such as styrene, 2-methylstyrene, and vinyl acetate (pre Nord), A 3-methyl-3-butene-1-oar (isoprene Nord), a 2-methyl-3-buten-2-oar

(isoprene alcohol), 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, Polypropylene-glycol mono- (meta) acrylate, polyethylene-glycol MONOISOPURE Norian ether, Polypropylene-glycol MONOISOPURE Norian ether, polyethylene-glycol monoallyl ether, An unsaturated monomer which has hydroxyl groups, such as polypropylene-glycol monoallyl ether, glycerol monoallyl ether, N-methylol(metha)acrylamide, glycerol mono- (meta) acrylate, and vinyl alcohol; Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Cationic monomers, such as dimethylaminopropyl (meta) acrylate; (meta) nitril monomers, such as acrylonitrile, etc. are preferred. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0036]As monomer components other than the above-mentioned (meta) acrylic acid series monomer component, it is preferred to contain 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (salt) and/or 3-allyloxy-2-hydroxypropanesulfonic acid (salt). Thereby, basic performance of a polymer can be raised or insoluble content can be lessened more. When all monomer components containing an acrylic acid series (meta) monomer component are made into 100-mol % as content of these monomers, 1-50-mol the thing to consider as % is preferred. It is 2-15-mol % more preferably.

[0037]As the above-mentioned polymerization solvent, water is used suitably. An organic solvent etc. may be suitably used together besides water. As an organic solvent, alcohols; toluene, such as methanol and ethanol, Hydrocarbon, such as xylene; ether, such as ester species; (**) ethyleneglycol dimethyl ether, such as ketone; methyl acetate, such as methyl isobutyl ketone and methyl ethyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate, etc. are preferred.

[0038]As the above-mentioned photopolymerization initiator, 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane), 2,2'-azobis (N,N'-dimethyleneisobutylamidine), 2,2'-azobis [2-(5-methyl-2-imidazoline 2-yl) propane], 1,1'-azobis (1-amidino 1-cyclopropylethane), 2,2'-azobis (2-amidino 4-methylpentane), 2,2'-azobis (2-N-phenylamino amidinopropane), 2,2'-azobis (1-imino-1-ethylamino isobutane), 2,2'-azobis (1-allylamino-1-imino-2-methylbutane), 2 and 2'-azobis (2-N-cyclohexyl amidinopropane), 2,2'-azobis (2-N-benzyl amidinopropane) and its chloride, 4,4'-azobis (4-cyanovaleric acid) and its alkali metal salt, such as sulfuric acid and acetate, Ammonium salt, amine salt, 2-(carbamoylazo) isobutyronitrile, 2,2'-azobis (isobutyramide), 2,2'-azobis [2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propionamide], Azo photopolymerization initiators, such as 2,2'-azobis [2-methyl-N-(1,1'-bis(hydroxymethyl)ethyl) propionamide] 2,2'-azobis [2-methyl-N-1,1'-bis(hydroxyethyl)propionamide], [0039]2,2-dimethoxy- 1,2-diphenylethan 1-one, 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one, An eutectic mixture of 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone (IRGACURE 184) and benzophenone, 1--2-[[phenyl / 4 - (2-hydroxyethoxy)- /]] hydroxy-2-methyl-1-propan-1-one, 2-methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1-one, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1 (IRGACURE 369) and 2,2-dimethoxy- 1,2-diphenylethan 1-one. A mixture of 3:7 with (IRGACURE 651), bis (2,4,6-trimethyl benzoyl)-phenyl phosphine oxide, 1:3 mixtures of bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl pentyl phosphine oxide (CGI403) and 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (DAROCUR 1173), 1:3 mixtures of bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl pentyl phosphine oxide (CGI403) and 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone (IRGACURE 184), 1:1 mixtures of bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl pentyl phosphine oxide (CGI403) and 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone (IRGACURE 184), 1:1 liquid mixtures of 2,4,6-trimethyl benzoyl-diphenyl-phosphine oxide and 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (DAROCUR 1173), Bis(eta⁵-2,4-cyclopentadiene 1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol 1-yl)-phenyl)titanium, [0040]Oligo [2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl) phenyl]propanone], An eutectic mixture of 2,4,6-trimethyl benzophenone and 4-methylbenzophenone, A liquid mixture of 4-methylbenzophenone and benzophenone, A liquid mixture of 2,4,6-methylbenzoyl diphenylphosphine oxide, and oligo [2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl) phenyl]propanone] and a methyl benzophenone derivative, 1-[4-(4-benzoylphenylsulfanyl) phenyl]-2-methyl-2-(4-methylphenyl sulfanyl) propan-1-one, Benzyl dimethyl ketal, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone, alpha-hydroxycyclohexyl-phenyl ketone, ethyl 4-dimethylamino benzoate, An acrylic-ized amine synergy strike, benzoin (iso- and n-) butylester, An acrylic sulfonium (mono- ** JI) hexa fluorophosphoric acid salt, 2-isopropyl thioxan ton, 4-benzoyl-4'-methyldi phenylsulfide, 2-

butoxyethyl 4-(dimethylamino) benzoate, Ethyl 4-(dimethylamino) benzoate, [0041]Benzoin, benzoin alkyl ether, benzoin hydroxy alkyl ether, diacetyl and its derivative, anthraquinone and its derivative, diphenyldisulfide and its derivative, benzophenone and its derivative, benzyl, its derivative, etc. are preferred. These may be used independently and may use two or more sorts together. Also in these, it is preferred to use an azo photopolymerization initiator and water-soluble azo photopolymerization initiators, such as 2,2'-azobis 2-amidinopropane 2 hydrochloride, are used suitably.

[0042]As amount of the above-mentioned photopolymerization initiator used, 0.0001g or more is preferred to 1 mol of monomer components containing an acrylic acid series (meta) monomer component, and 1g or less is preferred. Thereby, a molecular weight and conversion of an acrylic acid series (meta) water solubility polymer can be made into sufficient thing. More preferably, it is 0.001g or more, and is 0.5g or less.

[0043]The above-mentioned reaction mixture may contain a chain transfer agent further, and as this chain transfer agent, Sulphur-containing compounds, such as thioglycolic acid, thiacetic acid, and mercaptoethanol; Phosphorous acid, Phosphorous acid system compounds, such as specific phosphite; alcohols, such as hypophosphorous acid system compound; methyl alcohol, such as hypophosphorous acid and specific hypophosphite, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, and n-butyl alcohol, etc. are preferred. These may be used independently and may use two or more sorts together. Also in these, a hypophosphorous acid system compound is preferred. It is specific hypophosphite more preferably. As amount of the above-mentioned chain transfer agent used, although what is necessary is just to set up suitably with polymerization concentration, combination with a photopolymerization initiator, etc., 0.0001g or more is preferred to 1 mol of monomer components containing an acrylic acid series (meta) monomer component, and 0.2g or less is preferred. 0.1g or less is still more preferred at 0.001g or more, and especially 0.05g or less is preferred at 0.005g or more.

[0044]A manufacturing method of an acrylic acid series (meta) water solubility polymer of this invention, Since it is the above composition, an acrylic acid series (meta) water solubility polymer in which viscosity was high and insoluble content was moreover controlled efficiently, It is possible to inhibit and manufacture anomalous reactions, such as bumping, and an acrylic acid series water solubility polymer obtained by this manufacturing method (meta) can be used for an excavated soil processing agent, an additive agent for cataplasms, a dredged soil processing agent, etc.

[0045]

[Example]Although working example is hung up over below and this invention is explained to it still in detail, this invention is not limited only to these working example.

[0046]The acrylic acid 203.8g and the ion exchange water 68.35g were put into the container made from stainless steel with working example 1 capacity of 500 ml, the 48% of sodium hydroxide solution 23.6g was added under cooling, and acrylic acid partial neutralizing salt solution was obtained. Dissolved oxygen was removed by carrying out nitrogen bubbling of the above-mentioned acrylic acid partial neutralizing salt solution. V-50 [subsequently,] (the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make.) which is a photopolymerization initiator after carrying out the temperature control of this solution to 10 **. The 2% solution 2.83g of specific hypophosphite which is the 2% solution 1.41g and the chain transfer agent of an azo photopolymerization initiator and chemical name 2,2'-azobis 2-amidinopropane 2 hydrochloride was added and mixed homogeneously.

[0047]in this reaction mixture, acrylic acid and sodium acrylate are contained as a monomer -- the salt type monomer (sodium acrylate) in a total monomer -- comparatively -- that is, the degree of neutralization was 10-mol %. The monomer (acrylic acid and sodium acrylate) concentration in reaction mixture was 70 mass %. The addition of V-50 was 0.01g to 1 mol of monomers. The addition of specific hypophosphite was 0.02g to 1 mol of monomers.

[0048]The polymerization vessel used in working example is constituted by the upper part and the lower part.

The key map showed this to drawing 6.

As for the top view of the upper part 10 of a polymerization vessel, and (b), the top view of the

lower part 11 of a polymerization vessel and (d of the side view of the upper part 10 of a polymerization vessel and (c)) are [(a)] the side views of the lower part 11 of a polymerization vessel. This polymerization vessel is a product made from stainless steel (SUS304), and it has the socket 12 for introducing cooling water etc., and the socket 13 for discharging in the lower part 11 of a polymerization vessel, cooling water etc. go into it from the lower socket 12, and it has structure which is discharged from the upper socket 13. In working example, as the upper part 10 was put on the lower part 11, it was doubled, and eight places used it with the bolt nut, having fixed. Although it was drawing 6 of the above-mentioned polymerization vessel, the thickness of the portion equivalent to a flange when the upper part 10 and the lower part 11 of a polymerization vessel are put is 8 mm, respectively, and (8) showed it among the figure. (52) showed the height of the upper part 10 of a polymerization vessel among the figure by 52 mm. The height of the lower part 11 of a polymerization vessel is 77 mm, and was indicated to be (77) among the figure. Although it was each polymerization vessel, the internal diameter of 300 mm and the polymerization vessel portion of the upper part 11 of the internal diameter of the polymerization vessel portion of the upper part 10 was 350 mm.

[0049] Introduced 10 ** chilled water into the lower part 11 of such a polymerization vessel from the socket 12, and it discharged from the socket 13, and the nitrogen purge of the space part which covers the lower part 11 of a polymerization vessel with Saran Wrap and into which reaction mixture is introduced was carried out. Subsequently, after introducing reaction mixture into a polymerization vessel, it irradiated with the wavelength range and a 300-450-nm near ultraviolet ray for 30 seconds by intensity 30 W/m^2 using the black light mercury lamp (the Toshiba Corp. make, type H400 BL-L). The polymerization began promptly after the exposure start. Subsequently, just under the mercury lamp, light inserted the protection-from-light version which is not penetrated at all, and held for 30 seconds. As a result of sampling a small quantity of the resultant at this time and measuring a residual monomer with a bromine addition method, the residual monomer was 56-mol % to the total monomer. After repeating this operation 8 times, the protection-from-light version was removed thoroughly and held for 7 minutes. Next, the polymerization was completed by carrying out temperature up of the temperature of the chilled water introduced from the socket 12 to 80 **, and holding it for 5 minutes. In the meantime, the polymerization advanced very smoothly and anomalous reactions, such as bumping, were not accepted. Thus, the gel polymer was obtained.

[0050] As a result of measuring the remains monomer to the used raw material monomer in a gel polymer with a bromine addition method, it was 0.8-mol %. Next, after cutting out a gel polymer finely with scissors, reduced pressure drying was carried out at 80 **, and after the desk grinder ground, the polymer (1) which classifies so that it may become 40 mesh passes, and consists of polyacrylic acid partial neutralizing salt was obtained. It was made to dissolve by stirring this polymer (1) for 30 minutes at 100 rpm using a jar tester so that that concentration may be 0.2% at ion exchange water. The B type viscosity at 30 ** of this solution is 190 mPa-s, and most non-melted objects were not accepted.

[0051] Instead of the acrylic acid 203.8g used in working example 2 working example 1, the acrylic acid 157.1g and the methacrylic acid 46.96g, 2.73 g was used instead of the V-50 solution 1.42g 22.7 g and 2% instead of the ion exchange water 68.35g instead of 1.36 g and the 2% specific hypophosphite solution 2.83g instead of 69.15 g and the 48% of sodium hydroxide solution 23.6g, respectively, and reaction mixture was prepared.

[0052] The degree of monomer neutralization in this reaction mixture was 10-mol %. Monomer concentration was 70 mass %. The addition of V-50 was 0.01g to 1 mol of monomers. The addition of specific hypophosphite was 0.02g to 1 mol of monomers. The gel polymer was obtained like working example 1.

[0053] As a result of measuring the remains monomer in a gel polymer with a bromine addition method, it was 1.1-mol %. The polymer (2) which processes this gel polymer like working example 1, and consists of acrylic acid / a methacrylic acid (mole ratios 80/20) partial neutralized substance was obtained. The non-melted object of a very small quantity [aqueous solution viscosity / of a polymer (2) / 0.2%] in 143 mPa-s was accepted.

[0054] Aerating nitrogen gas continuously on the hood of three working example of 15 cm, 150

cm in length, and the belt polymerization machine provided with the belt made from construction material SUS304, it irradiated with the near ultraviolet ray so that the belt upper surface might moreover serve as light intensity of 30 W/m^2 .

[0055]The above-mentioned belt polymerization machine can aerate a weir with a height [for holding reaction mixture on the belt upper surface] of 1.5 cm, and nitrogen gas, and has a hood of wrap structure for the belt upper face part. The near ultraviolet ray lamp of the wavelength range of 300–450 nm is attached to three major axis directions of a belt at this hood. It has attached to 20 sheets and an equivalent interval one by one from the reaction mixture supply part so that the upper part of a weir may be approached and the protection-from-light version 15 cm in length may serve as 2.5 cm of intervals at 2.5 cm in width. It has the structure where reaction mixture can be cooled or heated with chilled water or warm water from the belt undersurface.

[0056]Subsequently, the reaction mixture used in working example 1 from which dissolved oxygen is removed beforehand was supplied to the belt upper surface. The belt was continuously moved at the rate of 5 cm/min simultaneously with a supply start. This irradiated reaction mixture with the near ultraviolet ray of 30 W/m^2 for 20 minutes every 30 seconds. In the meantime, from the belt lower part, chilled water with a temperature of 5 °C was sprinkled in the shape of a shower, and reaction mixture was cooled. In the heating zone of the next process, it irradiated with the near ultraviolet ray of 30 W/m^2 for 10 minutes continuously. In the meantime, from the belt lower part, warm water with a temperature of 80 °C was sprinkled in the shape of a shower, and the reactant (gel) was heated. The reactant (gel) was written with the scraper from the belt exit, and the gel polymer was obtained.

[0057]As a result of measuring the remains monomer in a gel polymer with a bromine addition method, it was 1.4-mol %. The polymer (3) which processes this gel polymer like working example 1, and consists of a polyacrylic acid partial neutralized substance was obtained. The non-melted object of a very small quantity [aqueous solution viscosity / of a polymer (3) / 0.2%] in 188 mPa-s was accepted.

[0058]Changing the belt polymerization machine to the mold (model-of-a-ship belt) in ** shown at drawing 3 and drawing 4 in working example 4 working example 3, the rest polymerized like working example 3. The acquired gel polymer physical properties were equivalent to working example 3.

[0059]As an irradiation method of comparative example 1 near ultraviolet ray, it polymerized like working example 1 except having irradiated with the light of intensity 30 W/m^2 for 15 minutes continuously from the beginning, without using the protection-from-light version. 45 seconds after carrying out an exposure start, polymerization liquid bumped, and a little gelatinous material adhered to Saran Wrap. It was 4.6% as a result of measuring the remains monomer in the gel after a polymerization conclusion like working example 1. The comparison polymer (1) which processes the gel after this polymerization conclusion like working example 1, and consists of polyacrylic acid partial neutralizing salt was obtained. A lot of [the 0.2% aqueous solution viscosity of a comparison polymer (1)] non-melted objects at 33 mPa-s were accepted.

[0060]As an irradiation method of comparative example 2 near ultraviolet ray, it polymerized like working example 1 except having irradiated with the light of intensity 12 W/m^2 for 15 minutes continuously from the beginning, without using the protection-from-light version. The polymerization advanced smoothly and anomalous reactions, such as bumping, were not accepted. The remains monomer in the gel after a polymerization conclusion was 2.7-mol %, as a result of measuring like working example 1. The comparison polymer (2) which processes the gel after this polymerization conclusion like working example 1, and consists of polyacrylic acid partial neutralizing salt was obtained. The non-melted object of a small quantity [aqueous solution viscosity / of a comparison polymer (2) / 0.2%] in 83 mPa-s was accepted.

[0061]

[Effect of the Invention]Since the manufacturing methods of the acrylic acid series (meta) water solubility polymer of this invention are the above composition, they are methods that anomalous reactions, such as bumping, can be inhibited efficiently and the high viscosity or acrylic acid

series (meta) water solubility polymer by which insoluble content was moreover controlled can be manufactured.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a key map showing one gestalt of operation of the manufacturing method of the acrylic acid series (meta) water solubility polymer of this invention.

[Drawing 2]It is a key map showing other one gestalt of operation of the manufacturing method of the acrylic acid series (meta) water solubility polymer of this invention.

[Drawing 3]It is a key map showing one gestalt of operation of the manufacturing method of the acrylic acid series (meta) water solubility polymer of this invention.

[Drawing 4]It is a key map showing other one gestalt of operation of the manufacturing method of the acrylic acid series (meta) water solubility polymer of this invention.

[Drawing 5](a) is a key map showing the model-of-a-ship belt used in one gestalt of operation of the manufacturing method of the acrylic acid series (meta) water solubility polymer of this invention, and (b) is a section key map of a model-of-a-ship belt.

[Drawing 6]It is a key map for which the polymerization vessel used in working example of the acrylic acid series (meta) water solubility polymer of this invention is shown, and, as for the top view of the upper part 10 of a polymerization vessel, and (b), the top view of the lower part 11 of a polymerization vessel and (d of the side view of the upper part 10 of a polymerization vessel and (c)) are [(a)] the side views of the lower part 11 of a polymerization vessel. In (b), (c), and (d), the numerical value in a parenthesis expresses the size of a polymerization vessel.

[Description of Notations]

- 1 Continuation substrate belt
- 2 Ultraviolet ray lamp
- 3 The protection-from-light version
- 4 The strong protection-from-light version
- 5 The weak protection-from-light version
- 6 The optical direction of radiation
- 7 Belt operating direction
- 8 Continuation substrate belt (model-of-a-ship belt)
- 9 Reaction mixture
- 10 The upper part of a polymerization vessel
- 11 The lower part of a polymerization vessel
- 12 and 13 Socket

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

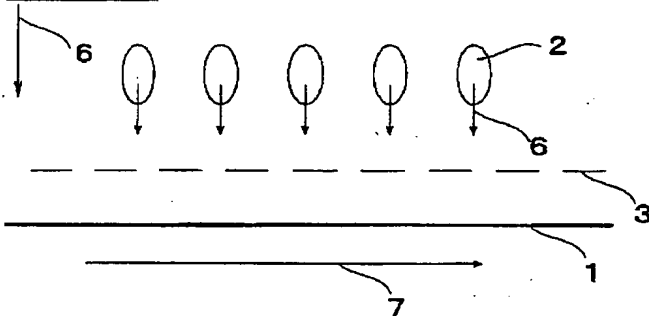
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

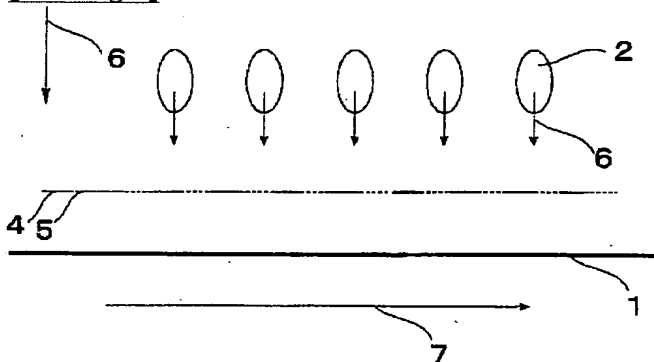
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

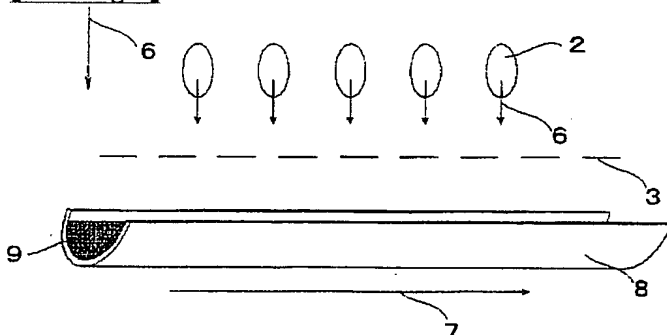
[Drawing 1]



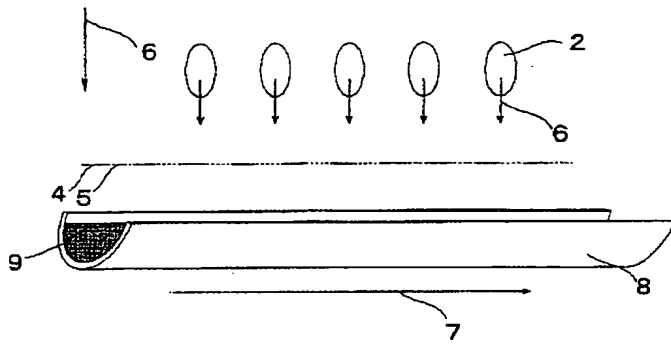
[Drawing 2]



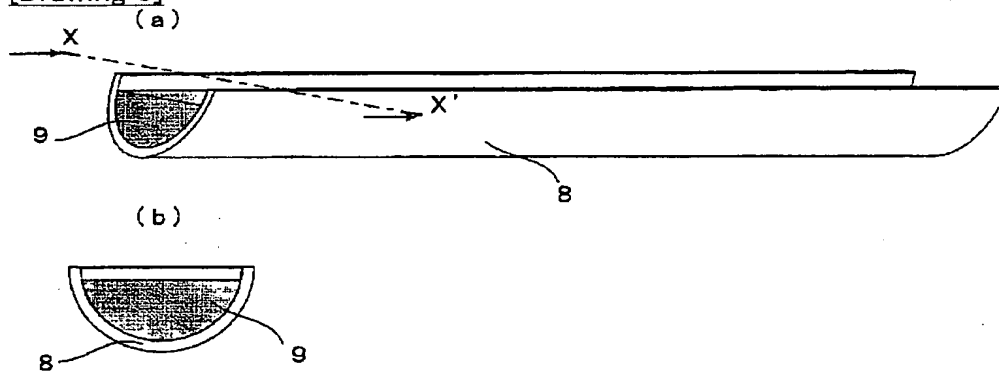
[Drawing 3]



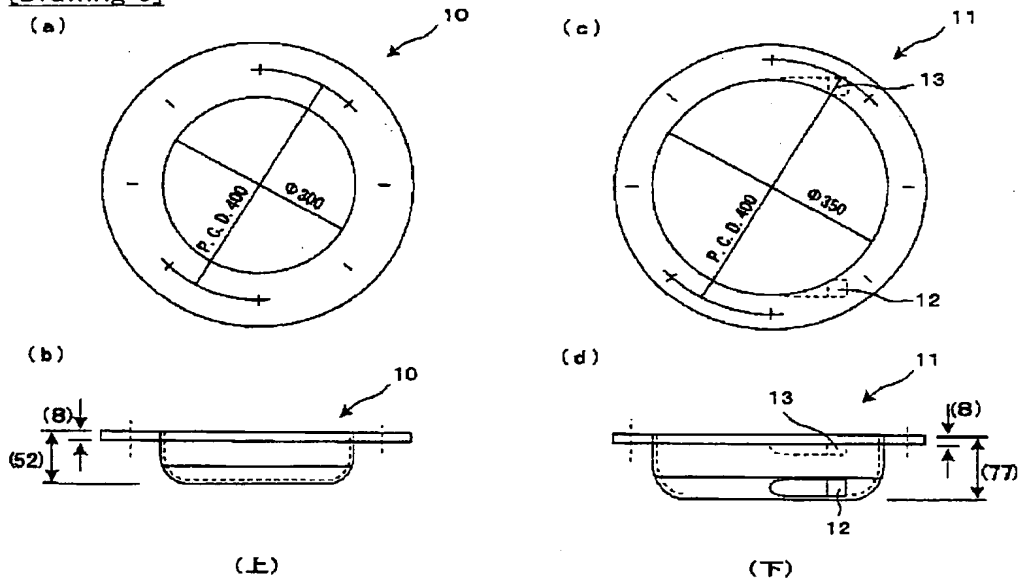
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-277421

(P2003-277421A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	4 J 0 1 1
20/00	5 1 0	20/00	5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-11684(P2003-11684)

(22) 出願日 平成15年1月20日 (2003.1.20)

(31) 優先権主張番号 特願2002-10733(P2002-10733)

(32) 優先日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 塩路 尚武

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

Fターム(参考) 4J011 AA01 AA06 AB01 AC04 BA06

QA02 SA16 SA20 SA21 SA31

SA54 SA79 SA84 SA86 UA01

WA09 WA10

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸系水溶性重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粘度が高く、しかも、不溶解分が抑制された (メタ) アクリル酸系水溶性重合体を効率的に、突沸等の制御不能な異常反応を抑制して製造する方法を提供する。

【解決手段】 (メタ) アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分、重合溶媒及び光重合開始剤を含有する反応液の光重合工程を含んでなる (メタ) アクリル酸系水溶性重合体の製造方法であって、該光重合工程は、光重合に使用する (メタ) アクリル酸系単量体成分の量を100モル%とすると、近紫外線を照射して重合を開始せしめた後に重合系内に (メタ) アクリル酸系単量体成分が3~90モル%存在しているときに光強度を低下させる (メタ) アクリル酸系水溶性重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分、重合溶媒及び光重合開始剤を含有する反応液の光重合工程を含んでなる(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法であって、該光重合工程は、光重合に使用する(メタ)アクリル酸系単量体成分の量を100モル%とすると、近紫外線を照射して重合を開始せしめた後に重合系内に(メタ)アクリル酸系単量体成分が3～90モル%存在しているときに光強度を低下させることを特徴とする(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法。

【請求項2】 (メタ)アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分、重合溶媒及び光重合開始剤を含む反応液の光重合工程を含んでなる(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法であって、該光重合工程は、近紫外線を照射して重合を開始せしめた後に重合の開始時よりも近紫外線の光強度が弱い強度と該弱い強度よりも強い強度とが繰り返されるように照射して重合せしめることを特徴とする(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法。

【請求項3】 前記光重合工程は、前記反応液を連続的に稼働しているベルト上に展開し、該反応液上面と近紫外線発生部位との間の少なくとも一箇所に強遮光版及び／又は弱遮光版を設け、その上部より一定強度の近紫外線を連続的に照射して重合させることを特徴とする請求項2記載の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法。

【請求項4】 前記反応液は、(メタ)アクリル酸系単量体成分の濃度が50～95質量%であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】(メタ)アクリル系の重合体は、凝集剤や増粘剤としての作用を発揮することが知られており、掘削土処理剤やバップ剤用添加剤、浚渫土処理剤等に用いられている。例えば、このような(メタ)アクリル系の重合体を含む掘削土処理剤は、掘削工事等により発生する含水土壌を固化して再利用するために用いられ、また、バップ剤用添加剤は、バップ剤用基材に粘着性を付与するために用いられている。このように、(メタ)アクリル系の重合体は、有用な用途に用いることができることから、その性能を向上させるために種々検討されている。

【0003】ところで、光重合により(メタ)アクリル系の重合体を製造する方法についても検討されている。このような技術に関し、特開昭52-47084号公報

には、不飽和水溶性モノマー又はモノマー混合液を単独で又は重合不可能な不活性物質と混合した状態で、UV-光を用いてラジカル重合又は共重合する方法が開示されている。また、特開昭55-50002号公報には、経過時間と共に照射紫外線の強度増加により重合過程を調節するラジカル重合又はラジカル共重合する方法が開示されている。更に、特開昭52-126494号公報には、アクリルモノマー又はモノマー類の水溶液が、支持体上に薄層として連続的に沈着され、この液状薄層に特定の平均出力を有する活性輻射線を照射する高分子量の水溶性アクリルポリマーの製造方法が開示されている。

【0004】しかしながら、これらの技術では、光重合が開始した後に照射する光の強度を増加させるものであるため、光強度の調整を適切に行うことにより、各種用途において有用な作用を充分に発揮できるものを、安全性を高めて製造できるようにする工夫の余地があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、粘度が高く、しかも、不溶解分が抑制された(メタ)アクリル酸系水溶性重合体を効率的に、突沸等の制御不能な異常反応を抑制して製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法について種々検討した結果、光重合させると効率よく(メタ)アクリル酸系水溶性重合体を製造できることに着目し、光重合に使用する(メタ)アクリル酸系単量体成分の量を100モル%とすると、光重合開始後に、重合系内の(メタ)アクリル酸系単量体成分が特定濃度の範囲内で存在しているときに近紫外線の光強度を低下させたり、光強度が強／弱(光強度が0の状態を含む)繰り返し変化するように照射したりすることで、(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の粘度を高くすることができると共に、不溶解分を抑制することができ、また突沸等の異常反応も抑制でき、効率的に(メタ)アクリル酸系水溶性重合体を製造することができることを見いだした。

【0007】すなわち本発明は、(メタ)アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分、重合溶媒及び光重合開始剤を含有する反応液の光重合工程を含んでなる(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法であって、上記光重合工程は、光重合に使用する(メタ)アクリル酸系単量体成分の量を100モル%とすると、近紫外線を照射して重合を開始せしめた後に重合系内に(メタ)アクリル酸系単量体成分が3～90モル%存在しているときに光強度を低下させる(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法である。以下に本発明を詳述する。

【0008】本発明の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法は、光重合工程を含んでなるが、この光重

合工程は、(1) 光重合に使用する(メタ)アクリル酸系単量体成分の量を100モル%とすると、近紫外線を照射して重合を開始せしめた後に重合系内に(メタ)アクリル酸系単量体成分が3~90モル%存在しているときに光強度を低下させる形態、又は、(2) 近紫外線を照射して重合を開始せしめた後に重合の開始時よりも近紫外線の光強度が弱い強度と該弱い強度よりも強い強度とが繰り返されるように照射する形態において行われることになる。このとき光強度は、連続的に変化させても、段階的に変化させてもよい。

【0009】上記近紫外線の波長領域としては、300nm以上であることが好ましく、また、500nm以下であることが好ましい。この範囲の波長を有する紫外線を反応液に照射することにより、光重合が開始し、適切な速度で重合反応が進行することになる。

【0010】上記(1)の形態において、近紫外線を照射して重合を開始せしめた後に光強度を低下させるときの重合系内における(メタ)アクリル酸系単量体成分の存在濃度としては、上述したように3~90モル%であるが、3モル%未満であっても90モル%を超えても、重合の行き過ぎや暴走をコントロールすることが困難となる。好ましくは、5モル%以上であり、また、85モル%以下である。より好ましくは10モル%以上であり、また、80モル%以下である。より好ましくは、30モル%以上である。このように重合の終期ではなく、重合状態を維持でき、かつ、十分に(メタ)アクリル酸系単量体成分が残存している状態で光強度を低下させて、余分な光をあてないことや余分な光を少なくすることにより、好ましく重合をさせることができることになる。

【0011】上記(1)の形態において、重合を開始させるための近紫外線の光強度としては、 0.1 W/m^2 以上であり、 100 W/m^2 以下であることが好ましい。 0.1 W/m^2 未満であると、重合が良好に開始されず、効率的に製造できないおそれがある。 100 W/m^2 を超えると、重合反応が急激に進行し、突沸等の異常反応が発生するおそれがある。より好ましくは 1 W/m^2 以上であり、更に好ましくは 3 W/m^2 以上である。また、より好ましくは 50 W/m^2 以下であり、更に好ましくは 30 W/m^2 以下である。また、重合開始後に光強度を低下させた場合の近紫外線の強度としては、 10 W/m^2 以下とすることが好ましい。 10 W/m^2 を超えると、反応が制御できないおそれがある。より好ましくは 7 W/m^2 以下であり、更に好ましくは 5 W/m^2 以下である。

【0012】上記(1)の形態において、近紫外線の照射開始から重合開始後に光強度を低下させるまでの時間としては、1秒以上が好ましく、また、5分以下が好ましい。より好ましくは10秒以上であり、更に好ましくは30秒以上であり、また、より好ましくは3分以下で

あり、更に好ましくは2分以下である。

【0013】上記(1)の形態では、重合開始後に光強度を徐々に低下させる形態において、光強度を最終的に 0 W/m^2 にして光照射を止めるようにしてもよい。この場合、光強度を低下させ始めてから光強度が 0 W/m^2 になるまでの時間としては、10秒以上が好ましく、また、60分以下が好ましい。より好ましくは20秒以上であり、更に好ましくは30秒以上であり、また、より好ましくは45分以下であり、更に好ましくは30分以下である。

【0014】上記(2)の形態において、光強度を強にした場合の近紫外線の光強度としては、 0.1 W/m^2 以上であり、 100 W/m^2 以下であることが好ましい。 0.1 W/m^2 未満であると、重合がうまく進行せず、効率よく製造できないおそれがある。 100 W/m^2 を超えると、突沸等の異常反応が発生するおそれがある。より好ましくは 1 W/m^2 以上であり、更に好ましくは 3 W/m^2 以上である。また、より好ましくは 50 W/m^2 以下であり、更に好ましくは 30 W/m^2 以下である。また、光強度を弱にした場合の近紫外線の強度としては、 10 W/m^2 以下であることが好ましい。 10 W/m^2 を超えると、反応が制御できないおそれがある。より好ましくは 7 W/m^2 以下であり、更に好ましくは 5 W/m^2 以下である。

【0015】上記(2)の形態において、光強度を強/弱(光強度が0の状態を含む)繰り返し変化させる回数、すなわち光強度が強から弱となる回数を1回とするときの回数としては、重合時の濃度や光強度等により適宜設定されることになるが、1回以上が好ましく、より好ましくは2回以上、更に好ましくは3回以上である。また、上記光強度が強である時間、及び、弱(光強度が0の状態を含む)である時間としては、それぞれ1秒以上が好ましく、また、3分以下が好ましい。より好ましくは10秒以上であり、また、1分以下である。

【0016】上記(2)の形態における光強度を強/弱(光強度が0の状態を含む)繰り返し変化させる方法としては、(2-1)近紫外線発生部位と反応液の間に遮光版を挿入したり取り去ったりすることで、反応液に照射される近紫外線の光強度を強/弱(光強度が0の状態を含む)繰り返し変化させる方法、(2-2)反応液を連続的に稼働しているベルト上に展開し、この反応液上面と近紫外線発生部位との間の少なくとも一箇所に強遮光版及び/又は弱遮光版を設け、その上部より一定強度の近紫外線を連続的に照射することで、反応液に照射される近紫外線の光強度を強/弱(光強度が0の状態を含む)繰り返し変化させる方法等が好適であり、中でも(2-2)の方法が好ましい。

【0017】上記近紫外線発生部位、すなわち、近紫外線を反応液に照射する装置としては、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、蛍光ケミカル

ランプ、蛍光青色ランプ等が好適である。

【0018】上記(2-2)の方法における、強遮光版及び/又は弱遮光版を設ける位置としては、ベルトの稼働速度、反応液に照射する光強度等により適宜設置すればよいが、ベルト上の反応液と近紫外線発生部位との間に、複数枚を等間隔に設置することが好ましい。

【0019】図1は、一定間隔の遮光版を設ける形態であり、連続基材ベルト1と紫外線ランプ2との間に、遮光版3が一定間隔で設置されている。この場合、ベルト1を稼働させることで、反応液が遮光版3の下部を移動していくことになる。ここに紫外線ランプ2により一定強度の近紫外線を照射すると、遮光版3が設置されていない部分を移動するときはこの一定強度の近紫外線が反応液に照射され、遮光版3が設置されている部分を移動するときは反応液に照射される近紫外線の光強度が低下することになる。従って、反応液をベルト1によって移動させ、遮光版3が設けられた部分と設けられていない部分を交互に通過させることで、遮光版を移動させることなく、光強度を強/弱繰り返し変化させることが可能となる。すなわち、上記の一定間隔の遮光版3によって、ベルト1の重合用組成物に、光が断続的に照射され、光照射の強/弱繰り返しが実現される。

【0020】図2は、強遮光版と弱遮光版とを連続して設ける形態であり、連続基材ベルト1と紫外線ランプ2との間に、強遮光版4と弱遮光版5が連続して等間隔に設置されている。この場合にも、光強度を強/弱繰り返し変化させることが可能となる。また、上記の遮光版3、強遮光版4及び弱遮光版5の設置の間隔であるが、紫外線が基材に照射されているときと、遮断や光強度が低下できるように設置されていればよく、特に一定間隔でなくてもかまわない。

【0021】上記(2-2)の方法における実生産機のベルトの形状としては、船型が好適である。図3は、図1において連続基材ベルト1として船型ベルト8を用いた形態であり、図4は、図1において連続基材ベルト1として船型ベルト8を用いた形態である。また、図5(a)は、図3及び図4における船型ベルト8の概念図であり、図5(b)は、図5(a)のX-X'における断面概念図を示す。

【0022】ベルト形状としての上記の船型であるが、船型であると単量体及び連鎖移動剤及び重合溶媒を含む本発明における反応液をベルト上に展開しても保持しやすい形態であるので本発明では好ましい実施形態である。上記の船型以外の形状であっても、ベルト上に当該反応液を保持できる形態であれば本発明における光重合時に使用するベルトとして適応可能である。また、ベルトの進行方向に対してのベルトの端部に堰が設けられていてもよい。

【0023】上記(2-2)の方法における実生産機のベルトの長さとしては、1m以上が好ましく、50m以

下が好ましい。より好ましくは2m以上であり、更に好ましくは3m以上であり、また、より好ましくは40m以下であり、更に好ましくは30m以下である。上記ベルトの稼働速度としては、3cm/min以上が好ましく、また、2m/min以下が好ましい。より好ましくは4cm/min以上であり、更に好ましくは5cm/min以上であり、また、より好ましくは1.5m/min以下であり、更に好ましくは1m/min以下である。

【0024】上記(2-2)の方法において、強遮光版とは、遮光量が比較的多いものであり、この強遮光版には光を全く透過させない遮光版も含まれる。また、弱遮光版とは、遮光量が比較的小さいものである。これら遮光版は1種又は2種以上を用いることができる。また、遮光版の枚数としては、強/弱繰り返し変化させる回数、ベルトの稼働速度、反応液に照射する光強度等にもよるが、1枚以上が好ましく、また、100枚以下が好ましい。より好ましくは5枚以上であり、更に好ましくは10枚以上であり、また、より好ましくは70枚以下であり、更に好ましくは50枚以下である。

【0025】上記(2-2)の方法において、遮光版のベルト進行方向側の幅としては、1cm以上が好ましく、また、5m以下が好ましい。より好ましくは2cm以上であり、更に好ましくは2.5cm以上であり、また、より好ましくは3m以下であり、更に好ましくは2m以下である。また、設置される遮光版と遮光版との間隙としては、上述した遮光版の幅と同様の範囲内であることが好ましく、より好ましくは設置される遮光版の幅と同じ長さである。

【0026】上記光重合工程における重合方法としては、重合溶媒に水を含有する水溶性の形態である水溶液重合による方法が好ましい。水溶液重合においては、窒素ガスをバブリングする等の方法により、水溶液中に溶解している溶存酸素を予め除去した状態で重合を行うことが好ましい。また、重合操作方法としては、回分式でも連続式でもよいが、静置重合による方法が好ましい。

【0027】上記光重合工程における重合条件としては、後述する(メタ)アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分の組成、光重合開始剤や連鎖移動剤の種類や使用量等に応じて適宜設定すればよいが、重合開始時における(メタ)アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分の反応液中の濃度(単量体濃度)としては、20質量%以上であり、また、99質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは、30質量%以上であり、更に好ましくは、40質量%以上であり、最も好ましくは、50質量%以上である。単量体濃度が高い方が重合体の基本性能を向上させるために分子量を高くしたり、生産性を向上したりする面で有利である。

【0028】上記光重合工程における、近紫外線の照射開始から重合の終了までの時間としては、1分以上であ

ることが好ましく、また、90分以下であることが好ましいが、より好ましくは、60分以下であり、更に好ましくは、30分以下である。

【0029】上記光重合工程における重合温度としては、 -5°C 以上であり、また、 120°C 以下であることが好ましいが、重合を開始する温度としては、 50°C 以下であることが好ましい。より好ましくは、 30°C 以下であり、更に好ましくは、 20°C 以下である。重合温度が低い方が突沸等の異常反応の危険がなくなり、生産性の面で有利である。

【0030】本発明の製造方法においては、光重合工程で得られる重合物を 50°C ～ 150°C で乾燥させることにより、乾燥物である(メタ)アクリル酸系水溶性重合体を得ることができる。重合物を乾燥させる方法としては、乾燥しやすいように、重合物を切断する等の方法により重合物の表面積を大きくしたり、減圧乾燥したりすることが好ましい。乾燥温度が 50°C よりも低いと、重合物を十分に乾燥させることができないおそれがあり、 150°C よりも高いと、重合物の熱架橋が起こり、不溶解分が多くなるおそれがある。また、 180°C よりも高い場合には、重合物の主鎖や架橋点の切断が起こり、品質が低下するおそれがある。なお乾燥時間としては、重合物に含まれる水分量や乾燥温度等に応じて適宜設定すればよい。

【0031】以下に上記反応液について説明する。この反応液は、(メタ)アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分、重合溶媒及び光重合開始剤を必須として含有するものである。(メタ)アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分は、(メタ)アクリル酸系単量体成分と必要によりそれ以外の単量体成分を含むものである。(メタ)アクリル酸系単量体成分は、(メタ)アクリル酸系単量体のみを含む単量体成分であり、また、(メタ)アクリル酸系単量体成分以外の単量体成分としては、酸型単量体やその他の単量体が挙げられる。

【0032】上記(メタ)アクリル酸系単量体とは、(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸塩であるが、(メタ)アクリル酸塩としては、(メタ)アクリル酸を1価金属、2価金属、アンモニウム、有機アミン等で中和してなる中和物、すなわち(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム、(メタ)アクリル酸マグネシウム、(メタ)アクリル酸カルシウム、(メタ)アクリル酸アンモニウム等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、(メタ)アクリル酸ナトリウムが好ましい。より好ましくは、アクリル酸ナトリウムである。

【0033】上記(メタ)アクリル酸系単量体成分の反応液中の濃度は50質量%以上であることが好ましく、また、95質量%以下であることが好ましい。(メタ)アクリル酸系単量体成分の反応液中の濃度が高濃度にな

ればなるほど突沸等の異常反応が起こり、反応制御が困難になる。特に本願発明の効果が現れる(メタ)アクリル酸系単量体成分の反応液中の濃度は上記範囲である。

【0034】上記酸型単量体としては、 α -ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシスルホプロピル(メタ)アクリレート、スルホエチルマレimid等の不飽和スルホン酸系単量体；(メタ)アクリルアミドメタンホスホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸等の不飽和ホスホン酸系単量体等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0035】上記その他の単量体としては、上記酸型単量体を1価金属、2価金属、アンモニウム、有機アミン等で中和してなる中和物；(メタ)アクリルアミド、 α -ブチル(メタ)アクリルアミド等のアミド系単量体；(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、2-メチルスチレン、酢酸ビニル等の疎水性単量体；3-メチル-2-ブテン-1-オール(ブレノール)、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソブレノール)、2-メチル-3-ブテン-2-オール(イソブレンアルコール)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノイソブレノールエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソブレノールエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ビニルアルコール等の水酸基を有する不飽和単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のカチオン性単量体；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル系単量体等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】上記(メタ)アクリル酸系単量体成分以外の単量体成分としては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)及び/又は3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)を含有することが好ましい。これにより、重合体の基本性能を向上させたり、不溶解分をより少なくしたりすることができる。これらの単量体の含有量としては、(メタ)アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分すべてを100モル

%とすると、1～50モル%とすることが好ましい。より好ましくは、2～15モル%である。

【0037】上記重合溶媒としては、水が好適に用いられる。また、水以外にも有機溶媒等を適宜併用してもよい。有機溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類；トルエン、キシレン等の炭化水素類；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；(ジ)エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が好適である。

【0038】上記光重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、1, 1'-アゾビス(1-アミジノ-1-シクロプロピルエタン)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノ-4-メチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-N-フェニルアミノアミジノプロパン)、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-エチルアミノ-2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(1-アリアルアミノ-1-イミノ-2-メチルブタン)、2, 2'-アゾビス(2-N-シクロヘキシルアミジノプロパン)、2, 2'-アゾビス(2-N-ベンジルアミジノプロパン)及びその塩酸、硫酸、酢酸塩等、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)エチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-1, 1'-ビス(ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等のアゾ系光重合開始剤、

【0039】2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン(イルガキュア184)とベンゾフェノンとの共融混合物、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(イルガキュア369)と2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(イルガキュア651)との3:7の混合物、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェ

ニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルフォスフィンオキサイド(CG1403)と2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(ダロキュア1173)との1:3の混合物、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルフォスフィンオキサイド(CG1403)と1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン(イルガキュア184)との1:3の混合物、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルフォスフィンオキサイド(CG1403)と1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン(イルガキュア184)との1:1の混合物、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(ダロキュア1173)との1:1の液状混合物、ビス(η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、

【0040】オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンと4-メチルベンゾフェノンとの共融混合物、4-メチルベンゾフェノンとベンゾフェノンとの液状混合物、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドとオリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]とメチルベンゾフェノン誘導体との液状混合物、1-[4-(4-ベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルファニル)プロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、α-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、エチル4-ジメチルアミノベンゾエート、アクリル化アミンシナジスト、ベンゾイン(iso-及びn-)ブチルエステル、アクリルスルホニウム(モノ、ジ)ヘキサフルオロリン酸塩、2-イソプロピルチオキサントン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、2-ブトキシエチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、エチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、

【0041】ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾインヒドロキシアリルエーテル、ジアセチル及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、ジフェニルスルフィド及びその誘導体、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンジル及びその誘導体等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、アゾ系光重合開始剤を用いることが好ましく、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン2塩酸塩等の水溶性アゾ系光重合開始剤が好適に

用いられる。

【0042】上記光重合開始剤の使用量としては、(メタ)アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分1モルに対して、0.0001g以上が好ましく、また、1g以下が好ましい。これにより、(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の分子量や重合率を充分なものとすることができる。より好ましくは、0.001g以上であり、また、0.5g以下である。

【0043】上記反応液は、更に連鎖移動剤を含有してもよく、この連鎖移動剤としては、チオグリコール酸、チオ酢酸、メルカプトエタノール等の含硫黄化合物；亜リン酸、亜リン酸ナトリウム等の亜リン酸系化合物；次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸系化合物；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、次亜リン酸系化合物が好ましい。より好ましくは、次亜リン酸ナトリウムである。上記連鎖移動剤の使用量としては、重合濃度や光重合開始剤との組み合わせ等により適宜設定すればよいが、(メタ)アクリル酸系単量体成分を含む単量体成分1モルに対して、0.0001g以上が好ましく、また、0.2g以下が好ましい。0.001g以上で0.1g以下が更に好ましく、0.005g以上で0.05g以下が特に好ましい。

【0044】本発明の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法は、上述のような構成であるので、粘度が高く、しかも、不溶解分が抑制された(メタ)アクリル酸系水溶性重合体を効率的に、突沸等の異常反応を抑制して製造することが可能であり、また、この製造方法により得られる(メタ)アクリル酸系水溶性重合体は、掘削土処理剤やバップ剤用添加剤、浚渫土処理剤等に用いることができるものである。

【0045】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0046】実施例1

容量500mlのステンレス製容器にアクリル酸20.3g、イオン交換水68.35gを入れ、冷却下、水酸化ナトリウム4.8%水溶液23.6gを添加し、アクリル酸部分中和塩水溶液を得た。上記アクリル酸部分中和塩水溶液を窒素バブリングすることにより溶存酸素を除去した。次いで、この水溶液を10℃に温度調整した後、光重合開始剤であるV-50(和光純薬工業社製、アゾ系光重合開始剤、化学名2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン2塩酸塩)の2%水溶液1.41g及び連鎖移動剤である次亜リン酸ナトリウムの2%水溶液2.83gを添加し均一混合した。

【0047】この反応液中には、単量体としてアクリル

酸とアクリル酸ナトリウムが含まれ、全単量体中の塩型単量体(アクリル酸ナトリウム)の割合、つまり中和度は10モル%であった。また、反応液中の単量体(アクリル酸とアクリル酸ナトリウム)濃度は70質量%であった。V-50の添加量は単量体1モルに対して0.01gであった。次亜リン酸ナトリウムの添加量は単量体1モルに対して0.02gであった。

【0048】実施例で用いた重合容器は、上部と下部により構成されるものであり、これを図6に概念図により示した。(a)は重合容器の上部10の平面図、(b)は重合容器の上部10の側面図、(c)は重合容器の下部11の平面図、(d)は重合容器の下部11の側面図である。この重合容器はステンレス(SUS304)製であって、重合容器の下部11には、冷却水等を導入するためのソケット12及び排出するためのソケット13を有し、冷却水等が下側のソケット12より入り、上側のソケット13より排出されるような構造となっている。実施例においては、上部10を下部11にかぶせるようにして合わせ、ボルト・ナットで8ヶ所固定して使用した。なお、上記重合容器の図6であるが、重合容器の上部10と下部11とをかぶせたときのフランジに相当する部分の厚みはそれぞれ8mmであり、図中(8)で示した。また、重合容器の上部10の高さは52mmで図中(52)で示した。また重合容器の下部11の高さは77mmであり、図中(77)と示した。またそれぞれの重合容器であるが、上部10の重合容器部分の内部直径は300mm、上部11の重合容器部分の内部直径は350mmであった。

【0049】このような重合容器の下部11にソケット12から10℃の冷水を導入し、ソケット13から排出すると共に、重合容器の下部11をサランラップで覆って反応液が導入される空間部分を窒素置換した。次いで反応液を重合容器に導入した後、波長範囲、300~450nmの近紫外線をブラックライト水銀ランプ(東芝社製、形名H400BL-L)を用いて強度30W/m²で30秒間照射した。照射開始後、直ちに重合が開始した。次いで、水銀ランプの真下に光が全く透過しない遮光版を挿入し30秒保持した。この時点における反応生成物の少量をサンプリングして臭素付加法で残留モノマーを測定した結果、残留モノマーは全単量体に対して56モル%であった。この操作を8回繰り返した後、遮光版を完全に外して7分間保持した。次に、ソケット12から導入している冷水の温度を80℃に昇温して5分間保持することにより重合を完結した。この間、重合は極めてスムーズに進行し突沸などの異常反応は認められなかった。このようにしてゲル状の重合体を得た。

【0050】ゲル状重合体中の使用した原料単量体に対する残留単量体を臭素付加法で測定した結果、0.8モル%であった。次に、ゲル状重合体をハサミで細かく裁断した後、80℃で減圧乾燥し、卓上粉砕機で粉砕した

後、40メッシュバスとなるように分級してポリアクリル酸部分中和塩からなる重合体(1)を得た。この重合体(1)をイオン交換水にその濃度が0.2%となるようにジャーテスターを用いて100rpmで30分間攪拌することにより溶解させた。この水溶液の30℃におけるB型粘度は190mPa・sであり、未溶解物は殆ど認められなかった。

【0051】実施例2

実施例1で用いたアクリル酸203.8gの代わりにアクリル酸157.1g及びメタクリル酸46.96g、イオン交換水68.35gの代わりに69.15g、水酸化ナトリウム48%水溶液23.6gの代わりに22.7g、2%V-50水溶液1.42gの代わりに1.36g、2%次亜リン酸ナトリウム水溶液2.83gの代わりに2.73gをそれぞれ用い反応液を調製した。

【0052】この反応液中の単量体中和度は10モル%であった。また、単量体濃度は70質量%であった。V-50の添加量は単量体1モルに対して0.01gであった。次亜リン酸ナトリウムの添加量は単量体1モルに対して0.02gであった。実施例1と同様にしてゲル状の重合体を得た。

【0053】ゲル状重合体中の残留単量体を臭素付加法で測定した結果、1.1モル%であった。また、このゲル状の重合体を実施例1と同様に処理してアクリル酸/メタクリル酸(モル比80/20)部分中和物からなる重合体(2)を得た。重合体(2)の0.2%水溶液粘度は143mPa・sで極少量の未溶解物が認められた。

【0054】実施例3

幅15cm、長さ150cm、材質SUS304製のベルトを備えたベルト重合機のフードに窒素ガスを連続的に通気しながら、しかもベルト上面が30W/m²の光強度となるように近紫外線を照射した。

【0055】上記ベルト重合機は、ベルト上面に反応液を保持するための高さ1.5cmの堰と、窒素ガスが通気でき、かつ、ベルト上面部を覆う構造のフードとを有している。このフードには、波長範囲300~450nmの近紫外線ランプが、ベルトの長軸方向に3個取り付けられている。また、堰の上部に近接するように幅2.5cmで長さ15cmの遮光版が間隔2.5cmとなるように反応液供給部位より順次20枚、均等間隔に取り付けられている。更に、ベルト下面より冷水又は温水により反応液を冷却又は加熱できる構造となっている。

【0056】次いで、予め溶存酸素が除去してある実施例1で用いた反応液をベルト上面に供給した。供給開始と同時にベルトを5cm/minの速度で連続的に動かした。これにより、反応液に30W/m²の近紫外線を30秒おきに20分間照射した。この間、ベルト下部より温度5℃の冷水をシャワー状に散布して反応液を冷却

した。次工程の加熱ゾーンでは30W/m²の近紫外線を連続的に10分間照射した。この間、ベルト下部より温度80℃の温水をシャワー状に散布して反応物(ゲル)を加熱した。ベルト出口から反応物(ゲル)をスクレーパーによりかきとってゲル状の重合体を得た。

【0057】ゲル状重合体中の残留単量体を臭素付加法で測定した結果、1.4モル%であった。また、このゲル状の重合体を実施例1と同様に処理してポリアクリル酸部分中和物からなる重合体(3)を得た。重合体(3)の0.2%水溶液粘度は188mPa・sで極少量の未溶解物が認められた。

【0058】実施例4

実施例3でベルト重合機を図3及び図4で示したふね型(船型ベルト)にかえて、あとは実施例3と同様に重合を行った。得られたゲル状の重合体物性は、実施例3と同等であった。

【0059】比較例1

近紫外線の照射方法として、遮光版を用いずに、最初から強度30W/m²の光を連続して15分間照射した以外は、実施例1と同様にして重合した。照射開始して45秒後に重合液が突沸し、少量のゲル状物がサランラップに付着した。重合完結後のゲル中の残留単量体を実施例1と同様に測定した結果、4.6%であった。また、この重合完結後のゲルを実施例1と同様に処理してポリアクリル酸部分中和塩からなる比較重合体(1)を得た。比較重合体(1)の0.2%水溶液粘度は33mPa・sで多量の未溶解物が認められた。

【0060】比較例2

近紫外線の照射方法として、遮光版を用いずに、最初から強度12W/m²の光を連続して15分間照射した以外は、実施例1と同様にして重合した。重合はスムーズに進行し突沸などの異常反応は認められなかった。重合完結後のゲル中の残留単量体は実施例1と同様に測定した結果、2.7モル%であった。また、この重合完結後のゲルを実施例1と同様に処理してポリアクリル酸部分中和塩からなる比較重合体(2)を得た。比較重合体(2)の0.2%水溶液粘度は83mPa・sで少量の未溶解物が認められた。

【0061】

【発明の効果】本発明の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法は、上述のような構成であるので、粘度が高く、しかも、不溶解分が抑制された(メタ)アクリル酸系水溶性重合体を効率的に、突沸等の異常反応を抑制して製造することができる方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法の実施の一形態を示す概念図である。

【図2】本発明の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法の実施の他の一形態を示す概念図である。

【図3】本発明の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の

製造方法の実施の一形態を示す概念図である。

【図4】本発明の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法の実施の他の一形態を示す概念図である。

【図5】(a)は、本発明の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の製造方法の実施の一形態において用いられる船型ベルトを示す概念図であり、(b)は船型ベルトの断面概念図である。

【図6】本発明の(メタ)アクリル酸系水溶性重合体の実施例で用いられた重合容器を示す概念図であって、

(a)は重合容器の上部10の平面図、(b)は重合容器の上部10の側面図、(c)は重合容器の下部11の平面図、(d)は重合容器の下部11の側面図である。なお、(b)、(c)及び(d)において、括弧内の数値は、重合容器のサイズを表す。

10

11

12、13

ソケット

＊

＊【符号の説明】

1 連続基材ベルト

2 紫外線ランプ

3 遮光版

4 強遮光版

5 弱遮光版

6 光照射方向

7 ベルト運転方向

8 連続基材ベルト(船型ベルト)

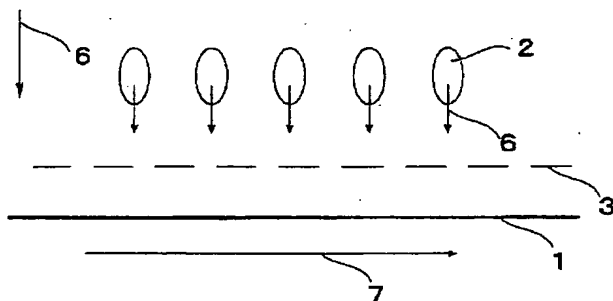
9 反応液

10 重合容器の上部

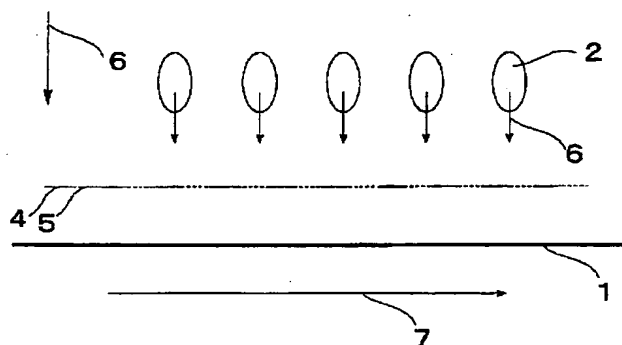
11 重合容器の下部

12、13 ソケット

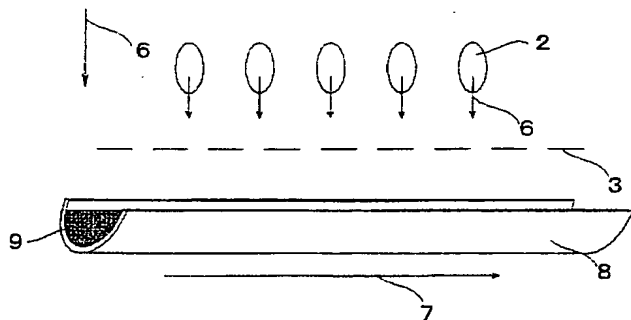
【図1】



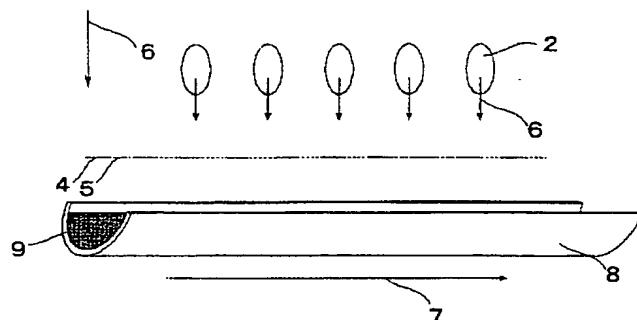
【図2】



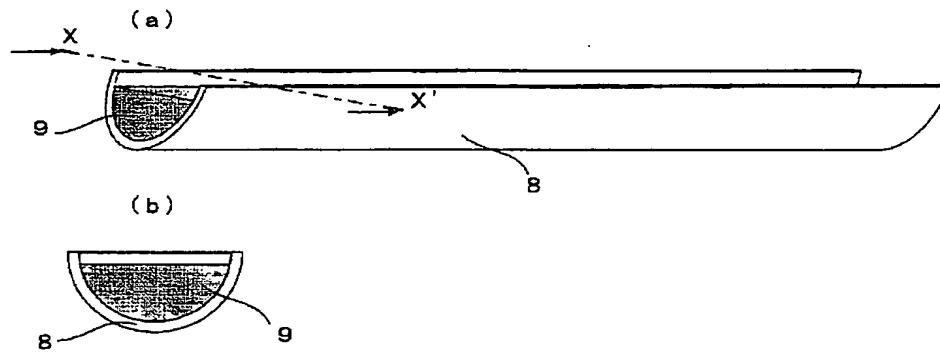
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

